

JP 7-30391 B2

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-024014

(43)Date of publication of application : 01.02.1988

(51)Int.Cl.

C21D 8/02
C21D 7/13
// C22C 38/00
C22C 38/06
C22C 38/54

(21)Application number : 61-167399

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 15.07.1986

(72)Inventor : HORIE MASAOKI
SAKAI TADANOBU**(54) PRODUCTION OF HIGH-STRENGTH HOT COIL MATERIAL HAVING EXCELLENT HYDROGEN SULFIDE RESISTANCE AND TOUGHNESS****(57)Abstract:**

PURPOSE: To produce a hot coil material having high strength and excellent toughness and hydrogen sulfide resistance by subjecting a specifically composed steel to controlled hot rolling and further controlling cooling conditions and coiling conditions strictly.

CONSTITUTION: The steel slab contg. 0.005W0.08wt% C, $\leq 1.0\%$ Si, 1.0W2.5% Mn, $\leq 0.02\%$ P, $\leq 0.01\%$ S, and 0.005W0.1% Al, is roughly rolled at $\leq 950^\circ\text{C}$ and $\geq 60\%$ draft and is then subjected to finish rolling at $\geq 850^\circ\text{C}$. The slab is successively quickly cooled down to $500\text{W}650^\circ\text{C}$ at $\geq 10^\circ\text{C/sec}$ cooling rate and is coiled at $\leq 450^\circ\text{C}$ after cooling at $0.5\text{W}10^\circ\text{C/sec}$ cooling rate. The grain boundary embrittlement is prevented and the structure essentially consisting of extra-low carbon bainite is formed by the above-mentioned method, by which the high-strength hot coil material having the excellent hydrogen sulfide resistance and toughness is produced. ≥ 1 kinds among Cu, Ni, Cr, Mo, Nb, V, Ti, and B and further ≥ 1 kinds among Ca and rare earth elements are incorporated at need into such steel compsn.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-30391

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)4月5日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 1 D 8/02	C	7412-4K		
// C 2 2 C 38/00	3 0 1	F		
38/06				
38/54				

発明の数 3 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願昭61-167399	(71) 出願人	999999999 株式会社神戸製鋼所 兵庫県神戸市中央区臨浜町1丁目3番18号
(22) 出願日	昭和61年(1986)7月15日	(72) 発明者	堀江 正明 兵庫県神戸市垂水区歌敷山3丁目1番1号
(65) 公開番号	特開昭63-24014	(72) 発明者	酒井 忠宜 兵庫県神戸市西区桜が丘西町3-3-8
(43) 公開日	昭和63年(1988)2月1日	(74) 代理人	弁理士 中村 尚
		審査官	岡田 万里

(54) 【発明の名称】 耐硫化水素性及び靱性の優れた高強度ホット・コイル材の製造方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量割合で（以下、同じ）、C:0.005～0.08%、Si:1.0%以下、Mn:1.0～2.5%、P:0.02%以下、S:0.01%以下及びAl:0.005～0.1%を含む鋼につき、該スラブを950℃以上の温度で圧下率60%以上の粗圧延を行い、850℃以上の温度で仕上圧延を行った後、10℃/S以上の冷却速度で急冷して500～650℃にて急冷停止し、引き続き0.5～10℃/Sの冷却速度で冷却して450℃以下の温度で巻取ることとする耐硫化水素性及び靱性の優れた高強度ホット・コイル材の製造方法。

【請求項2】 C:0.005～0.08%、Si:1.0%以下、Mn:1.0～2.5%、P:0.02%以下、S:0.01%以下及びAl:0.005～0.1%を含み、更にCu:0.5%以下、Ni:0.5%以下、Cr:1.0%以下、Mo:0.5%以下、Nb:0.1%以下、V:0.2%以下、Ti:0.05%以下及びB:0.005%以下のうちの1種又は2種

2

以上を含む鋼につき、該スラブを950℃以上の温度で圧下率60%以上の粗圧延を行い、850℃以上の温度で仕上圧延を行った後、10℃/S以上の冷却速度で急冷して500～650℃にて急冷停止し、引き続き0.5～10℃/Sの冷却速度で冷却して450℃以下の温度で巻取ることとする耐硫化水素性及び靱性の優れた高強度ホット・コイル材の製造方法。

【請求項3】 C:0.005～0.08%、Si:1.0%以下、Mn:1.0～2.5%、P:0.02%以下、S:0.01%以下及びAl:0.005～0.1%を含み、更にCu:0.5%以下、Ni:0.5%以下、Cr:1.0%以下、Mo:0.5%以下、Nb:0.1%以下、V:0.2%以下、Ti:0.05%以下及びB:0.005%以下のうちの1種又は2種以上を含み、また更にCa:0.005%以下及び希土類元素:0.02%以下のうちの1種又は2種を含む鋼につき、該スラブを950℃以上の温度で圧下率60%以上の粗圧延を行

い、850℃以上の温度で仕上圧延を行った後、10℃/S以上の冷却速度で急冷して500～650℃にて急冷停止し、引き続き0.5～10℃/Sの冷却速度で冷却して450℃以下の温度で巻取することを特徴とする耐硫化水素性及び靱性の優れた高強度ホット・コイル材の製造方法。

〔発明の詳細な説明〕

（産業上の利用分野）

本発明は高強度ホット・コイル材の製造に係り、特に湿潤硫化水素(H₂S)を含有する石油、天然ガスの輸送ラインパイプ等の材料として好適な耐硫化水素性及び靱性の優れた高強度ホット・コイル材の製造方法に関する。

（従来の技術）

近年、採掘可能な油井が枯渇化してくるにつれて、多量のH₂Sを含むいわゆるサワー油田やサワーガス田の開発が盛んに行われるようになり、生産された原油や天然ガスの輸送用ラインパイプの需要も増加している。ところが、このようなサワー原油やサワーガスの輸送用ラインパイプでは湿潤なH₂Sによる割れが生じる場合があり、破壊事故につながる危険性が大きいことから、重要な問題になっている。

湿潤H₂Sにより鋼材に生ずる割れとしては、水素誘起割れ(HIC)と硫化物応力腐食割れ(SSC)が知られている。HICは材料強度によらず、また外部応力が存在しなくても発生することから、比較的低強度の材料でも大きな問題になる。これは、H₂Sによる腐食反応で鋼材表面に発生した水素が鋼中に侵入拡散し、非金属介在物と地鉄との界面に分子状水素として析出するため、界面における内圧が高まる結果、割れを発生するもので、これらの割れが幾つか隣接して発生すると、相互に連結することによって成長し、鋼材の全肉厚を貫通するに至る現象である。

一方、SSCは比較的高強度の材料に応力が作用した場合に生じる割れで、ラインパイプでは溶接熱影響部の硬化域で問題になる場合が多いが、均一な完全焼入れ焼もどし組織以外の比較的不均一な組織を有する場合には、母材部でもSSCを発生する場合がある。

更に最近のラインパイプの動向として、操業圧力を上げ、輸送効率を高めるための厚肉高強度化や、寒冷地向けのための高靱性化が同時に要求されるようになってきている。

（発明が解決しようとする問題点）

上述のような湿潤H₂S環境下におけるHICやSSCに対して従来採られてきた対策としては、次のようなものがある。

①低硫黄化を図る方法

この方法は、HICやSSCなどの割れは多くの場合、圧延によって展伸された硫化物系介在物に沿って発生するので、その数及び量を減少させる目的で低硫黄化を図るのである。しかし、S ≤ 0.003%程度に低硫黄化しても、なお偏析部では展伸硫化物の発生を完全に防止する

ことはできない。

②介在物の形状制御による方法

この方法は、割れ発生起点となる硫化物系介在物を球状化し、割れを発生し難くしようとするもので、具体的には、Caや希土類元素を添加する方法である（特開昭51-14318号）。しかし、これらを多量に添加すると、Caや希土類元素の硫化物、酸化物が多量且つ凝集して形成され、これが起点となって割れが発生する。したがって、添加量の厳密な制御と同時に低硫黄化が不可欠である。

③鋼表面に保護被膜を形成する方法

これは、腐食による水素の発生及び鋼中への水素の侵入を制御するために、Cuを添加する（特開昭50-97515号）、Coを添加する（特開昭58-133350号）などによる方法である。しかし、pH4.5程度以下の酸性環境では効果がなく、また熱間加工性や溶接性が劣化するという問題があり、材料が高価なものとなる欠点がある。

④異常組織の除去による方法

この方法は、割れは、C、Mn、Pなどが濃化偏析した部分に形成される低温変態生成物（マルテンサイト又は下部ベイナイト）のバンド組織に沿って容易に伝播、成長するので、このような異常組織の生成を防止しようとするもので、（1）C、Mnを低減する（特開昭56-33459号）、（2）焼入れ焼もどしを行う（特開昭50-108119号）、（3）或いは均一ベイナイト鋼とする（特開昭53-52223号）などの方法が提案されている。しかし、

（1）の方法では高強度にすることができず、（2）の方法では消費エネルギーの増大や生産能率の低下を招くという問題がある。更には、（3）の方法により得られる極低炭素ベイナイト鋼は従来のフェライト・パーライト鋼と比べて、高強度で且つ耐硫化水素性が優れているという利点を有するが、本技術をホット・コイル材の製造に適用した場合には、なお靱性が著しく低下したり、耐HIC性や耐SSC性が低下したりする場合がある。

本発明の目的は、上記従来技術の欠点を解消し、高強度で且つ延性に優れ、しかも耐HIC、耐SSC性等の耐硫化水素性の優れたホット・コイル材を製造する方法を提供することにある。

（問題点を解決するための手段）

上記目的は達成するため、本発明者は、前記（3）の方法をホット・コイル材の製造に適用した場合に生ずる靱性低下並びに耐硫化水素性の低下の原因について分析検討を加えたところ、ホット・コイル材における脆化の原因は巻取後の徐冷による粒界脆化にあり、これが特に耐硫化水素性の低下をもたらすことが判明した。

そこで、前記（3）の方法をホット・コイル材の製造に適用するに際し、極低炭素ベイナイトを主体とする組織を得ると共に粒界脆化を防止できる方策について種々研究を重ねた結果、特定の化学成分を有する鋼につき、その熱間圧延条件、圧延後の冷却条件、巻取条件等を厳密に制御することにより、可能であることを見出したも

のである。

すなわち、本発明は、C:0.005~0.08%、Si:1.0%以下、Mn:1.0~2.5%、P:0.02%以下、S:0.01%以下及びAl:0.005~0.1%を含み、必要に応じてCu:0.5%以下、Ni:0.5%以下、Cr:1.0%以下、Mo:0.5%以下、Nb:0.1%以下、V:0.2%以下、Ti:0.05%以下及びB:0.005%以下のうちの1種又は2種以上を添加し、更に場合によりこの添加に加えてCa:0.005%以下及び希土類元素:0.02%以下のうちの1種又は2種を添加した鋼につき、該スラブを950℃以上の温度で圧下率60%以上の粗圧延を行い、850℃以上の温度で仕上げ圧延を行った後、10℃/S以上の冷却速度で急冷して500~650℃にて急冷停止し、引き続き0.5~10℃/Sの冷却速度で冷却して450℃以下の温度で巻取ることとを特徴とする耐硫化水素性及び靱性の優れた高強度ホット・コイル材の製造方法を要旨とするものである。

以下に本発明を実施例に基づいて詳述する。

まず、本発明法で対象とする鋼の化学成分の限定理由を説明する。

C:0.005~0.08%

Cは強度を得るために必要な元素で、そのためには0.05%以上とする。しかし、C量が多過ぎると溶接性、靱性、耐硫化水素性が劣化するので、0.08%を上限とする。

Si:1.0%以下

Siは溶鋼の脱酸のために添加するが、多過ぎると溶接性や靱性が劣化することになるので、1.0%以下で添加する。

Mn:1.0~2.5%

Mn量は、低過ぎるとフェライト量が過剰となるため、高強度が得られなくなると同時に、炭素がベイナイト中に濃縮されて靱性、耐硫化水素性が劣化するので、1.0%以上添加する。しかし、多過ぎると溶接性が劣化し、また偏析が著しくなり、耐硫化水素性も劣化するので、2.5%を上限とする。

P:0.02%以下

Pは不純物元素であるので低いほど好ましい。高過ぎると、Mnと同様に偏析が著しくなり、耐硫化水素性が劣化するので、0.02%以下に抑える必要がある。

S:0.01%以下

SもPと同様、不純物元素であるので低いほど好ましい。高過ぎると硫化物量が増加し、耐硫化水素性が劣化するので、0.01%以下に抑える必要がある。

Al:0.005~0.1%

Alは溶鋼の脱酸のために0.005%以上を添加する必要があるが、高過ぎると酸化物系介在物が増加し、耐硫化水素性が劣化すると共に溶接性、靱性も劣化するので、0.1%を上限とする。

以上の必須元素の他に、本発明においては、以下に示す元素の1種又は2種以上を強度向上のために必要に応じ

て少量添加することができる。

Cu:0.5%以下

Cuの添加は、所要の強度確保のもとに比較的pHの高いサワー環境で、腐食及び水素侵入の防止に有効である。しかし、添加量が多過ぎると熱間加工性、溶接性が劣化するので、0.5%を上限とする。

Ni:0.5%以下

Niは強度、靱性の向上をもたらすし、またCu添加による熱間加工性劣化の防止のために有効な元素である。しかし、過度の添加は経済的に不利であるばかりでなく、耐SSC性を劣化させるので、0.5%を上限とする。

Cr:1.0%以下

Crは強度向上、耐食性改善のために有効な元素であるが、Cr量が多過ぎると溶接性が劣化するので、1.0%を上限とする。

Mo:0.5%以下

Moは強度、靱性、耐食性向上のために有効な元素であるが、Mo量が多過ぎると溶接性が劣化するので、0.5%を上限とする。

Nb:0.1%以下

Nbの添加は炭窒化物析出により強度向上をもたらすが、過剰に添加しても効果は飽和し、経済的に不利であるので、0.1%を上限とする。

V:0.2%以下

Vの添加は、Nbと同様、炭窒化物析出により強度向上をもたらすが、過剰に添加しても効果は飽和し、経済的に不利であるので、0.2%を上限とする。

Ti:0.05%以下

Tiは、B添加鋼において、NをTiNとして固定し、Bの初析フェライト阻止効果を有効に作用させる。しかし、Ti量が多過ぎると粗大なTiNを成形し、これがHIC、SSCの起点となるので、0.05%を上限とする。

B:0.005%以下

Bは γ 粒界に偏析して初析フェライトの核生成を遅らせ、ベイナイト量を増すことによって強度向上に寄与するが、しかし、過剰に添加すると靱性劣化を招くので、0.005%を上限とする。

なお、上記任意添加元素と共に更に以下に示す元素の1種又は2種を必要に応じて少量添加することができる。

Ca:0.005%以下

Caの添加は硫化物の形状制御に有効であるが、過剰に含むと酸化物系介在物が増加し、靱性、耐硫化水素性が劣化するので、0.005%を上限とする。

REM(希土類元素):0.02%以下

REMの添加は硫化物の形状制御に有効であるが、過剰に含むと酸化物系介在物が増加し、靱性、耐硫化水素性が劣化するので、0.02%を上限とする。

以上の化学成分を有する鋼に対し、本発明では特に熱間圧延条件、圧延後の冷却条件並びに巻取条件を規制することによって、粒界脆化を防止すると共に極低炭素ベイ

ナイトを主体とする組織を得ることができる。

すなわち、まず、スラブ加熱時において、不純物が多量に偏析した γ 粒界を再結晶 γ 粒界で置き換えることにより、粒界偏析を緩和すると共に、加工率を十分にとって再結晶 γ 粒を微細化する必要がある、そのためには、粗圧延を950°C以上の温度、圧下率60%以上の条件で行う必要がある、また仕上圧延は2相域圧延とならないようにするために850°C以上で行う。

圧延後は多量の初析フェライトの析出を防止するために10°C/S以上の冷却速度で冷却し、500~650°Cの間で急冷停止する。急冷停止温度が650°Cより高いと多量の初析フェライトが析出することになり、また500°Cより低いとマルテンサイトや下部ベイナイトなどの硬化組織が生ずることになるので、これらを防止するために急冷停止温度は500~650°Cの範囲とする。

急冷停止後は、引き続いて0.5~10°C/Sの冷却速度で冷却し、450°C以下の温度で巻取る。冷却速度の上限を10°C/Sとするのはマルテンサイトや下部ベイナイトなどの硬化組織が生ずるのを防止するためであり、また下限を0.5°C/Sとするのは粒界脆化を防止するためである。また、巻取温度が450°Cを超えると粒界脆化を防止できなくなり、耐硫化水素性を劣化することになる。

かくして、得られるホット・コイル材は、粒界脆化を防止できると共に、極低炭素ベイナイトを主体とする組織を有するので、高強度で且つ靱性、耐HIC性、耐SSC性などの耐硫化水素性の優れた熱間圧延材である。

(実施例)

第1表に示す化学成分を有する鋼片を用い、圧延、冷却並びに巻取条件を変えて熱延シミュレーション実験圧延

を施し、板厚12mmのホット・コイルを製造した。

鋼板の1/3幅の位置から引張試験片(JIS14号A試験片、径6mm、C方向切出し)、シャルピー試験片(JIS4号、C方向切出し)、HIC試験片(長さ100mm、幅20mm、表裏面1mm切削)、SSC試験片(長さ75mm、幅15mm、厚さ3mm)を作成し、それぞれの試験に供した。

HIC試験は、食塩5%と酢酸0.5%を含み、硫化水素を飽和させた水溶液に96時間無負荷浸漬した後、1鋼種について6断面の検鏡を行い、次式で表わされる割れ長さ率

$$\frac{\sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^n Q_{ij}}{6W}$$

ここで、 ij :個々の亀裂長さ、

n :1断面内の亀裂数、

W :板幅

を測定した。判定基準は、○が割れなし、△が割れ長さ率3%未満、×が割れ長さ率3%以上とした。

またSSC試験は、4点曲げ治具により降伏応力に相当するたわみを試験片に付与した後、HIC試験と同一の溶液中に300時間浸漬した。その後、表面を10倍の顕微鏡にて観察し、表面割れを調べた。判定基準は○が割れなし、△は割れが認められる、×は割れが著しいとした。第2表に鋼板の引張性質、衝撃特性並びに耐HIC性及び耐SSC性の耐硫化水素性を示す。

同表よりわかるように、本発明法によるホット・コイルは高強度で且つ優れた靱性、耐硫化水素性を示している。これに対し、比較例の場合には、化学成分、圧延条件、冷却条件又は巻取温度の少なくともいずれかが本発明範囲外であるため、特に耐硫化水素性が劣っている。

表

I

第

区分	鋼種	化学成分(wt%)							加熱、圧延、冷却及び巻取条件						
		C	Si	Mn	P	S	Al	その他の元素	スラブ加熱温度 T ₁ (℃)	1150～950℃間の圧下率(%)	圧延仕上温度 T ₂ (℃)	急冷冷却速度 R ₁ (℃/S)	急冷停止温度 T ₃ (℃)	T ₃ ～T ₄ 間冷却速度 R ₂ (℃/S)	巻取温度 T ₄ (℃)
本発明例	1	0.052	0.25	2.10	0.012	0.002	0.028	—	1180	75	900	45	550	3	400
	2	0.021	0.28	1.89	0.008	0.002	0.032	Ti：0.013、Nb：0.048	1180	75	900	45	550	3	400
	3	//	//	//	//	//	//	//	1180	75	900	15	550	3	400
	4	0.061	0.27	1.52	0.013	0.005	0.029	Ti：0.020、Nb：0.051	1180	75	900	45	550	3	400
	5	0.020	0.26	1.89	0.011	0.002	0.028	Ti：0.015、Nb：0.055、Cr：0.48	1180	75	900	45	550	3	400
	6	0.021	0.28	1.95	0.018	0.003	0.031	Ti：0.015、Nb：0.055、Cu：0.26、Ni：0.31	1180	75	900	45	550	3	400
	7	0.020	0.26	1.46	0.008	0.002	0.031	Ti：0.017、Nb：0.051、Mo：0.30	1180	75	900	45	550	3	400
	8	0.021	0.28	1.55	0.015	0.005	0.024	Ti：0.016、Nb：0.055、V：0.069	1180	75	900	45	550	3	400
	9	0.019	0.25	1.47	0.012	0.003	0.030	Ti：0.017、Nb：0.053、B：0.0016	1180	75	900	45	550	3	400
	10	0.023	0.25	1.90	0.010	0.007	0.028	Ti：0.010、Nb：0.038、Ca：0.0007、REM：0.016	1180	75	900	45	550	3	400
比較例	11	0.10	0.24	0.86	0.007	0.002	0.036	Nb：0.035、Cu：0.25	1180	75	900	15	550	3	400
	12	0.021	0.28	1.89	0.008	0.002	0.032	Ti：0.013、Nb：0.048	1180	75	900	45	550	1.5	520
	13	//	//	//	//	//	//	//	1180	75	900	45	350	1.0	330
	14	//	//	//	//	//	//	//	1180	75	900	5	550	3	400
	15	//	//	//	//	//	//	//	1180	25	850	45	550	3	400

(6)

特公平7-30391

11
第 2 表

区分	鋼	機械的性質		耐硫化水素性	
	No	引張強さ (kgf/mm ²)	vTrs (°C)	HIC	SSC
本発明 例	1	58	-100	○	○
	2	61	-120	○	○
	3	58	-95	○	○
	4	66	-100	○	○
	5	66	-95	○	○
	6	61	-100	○	○
	7	64	-105	○	○
	8	64	-80	○	○
	9	66	-80	○	○
	10	61	-100	○	○
比較例	11	58	-35	×	○
	12	60	-60	△	△

12

区分	鋼	機械的性質		耐硫化水素性	
	No	引張強さ (kgf/mm ²)	vTrs (°C)	HIC	SSC
	13	65	-45	×	×
	14	52	-90	△	○
	15	61	-60	△	△

(発明の効果)

- 10 以上詳述したように、本発明によれば、特定化学成分を有する鋼につき、圧延条件、圧延後の冷却条件並びに巻取条件を厳密に制御して、粒界脆化を防止すると共に、極低碳素ベイナイトを主体とする組織とすることによって、高強度で且つ靱性、耐硫化水素性（耐HIC性、耐SSC性）の優れたホット・コイル材を製造することができる。したがって、湿潤H₂Sを含有する石油、天然ガスの輸送用ラインパイプや、油井管、貯蔵容器などに供するホット・コイル材の製造に好適である。